

明細書

窒化ガリウム系半導体基板と窒化ガリウム系半導体基板の製造方法

技術分野

- 5 本発明は、窒化ガリウム (G a N) 半導体基板、あるいはG a N基板の上にG a N、I n G a N、A l G a N薄膜をエピタキシャル成長させたエピタキシャル基板のエッチング方法とその方法によってエッチングされたG a N基板に関する。

背景技術

- 10 青色発光素子はサファイヤ基板の上にn型、p型のG a N、I n G a Nなどの薄膜をエピタキシャル成長させp n接合を作りn型G a N薄膜まで削ってn型G a Nにn電極をp領域にp電極を付けて発光素子単位としダイシングによってチップごとに切り出してL E Dチップとしシステムに付けp電極、n電極をワイヤでリードに接続しキャップで覆って青色L E D素子とするのが普通である。それは
- 15 既に実績があり広く用いられている。

- サファイヤ基板は製造方法も確立しており安価であり供給に不安もなく実績もある。しかしサファイヤは劈開がないから自然劈開に頼ってチップに切り出すということができない。ダイシングによって機械的に切断する必要がある。サファイヤは硬く堅牢な材料であるからダイシングの歩留まりは良くない。サファイヤ
- 20 は絶縁体だから基板の底に電極を付けるというわけにゆかずG a N薄膜上部にn電極を付ける必要がある。ワイヤボンディングが2回必要である。またn電極の分だけ面積が余分にいるので小型化に限界があるというような問題がある。

- それでI n G a N系の青色発光素子の基板としてG a N単結晶基板が期待されている。G a Nは加熱しても融液ができず液相からの結晶成長ができない。そこでG a N薄膜を作るときに用いられた気相成長法が用いられる。下地基板の上に
- 25 気相原料を供給してG a Nなどの薄膜を作るH V P E法、M O C V D法、M O C法などである。

気相成長法を工夫して改良し転位が少なく厚いG a N膜を作り下地基板を除去してG a Nの自立膜を作る。下地基板にサファイヤを使うとサファイヤを除去す

るのが難しいので、本出願人は(111) GaAs基板を使う。GaAs下地基板は王水でエッチング除去できる。

そのようにしてGaNの単結晶はできるのであるが、研磨やエッチングなどミ
ラーウエハにするための技術が未だに開発されていない。だから現在は研磨やエ
5 ッチングせず、そのまま薄膜成長させているような段階である。GaNウエハと
いっても気相成長によって異種基板の上に生成できるのはC面((0001)
面)が表面に出ているC面結晶だけである。

C面といっても(0001)面と(000-1)面の二つがある。それはGa
が露呈する面とNが露呈する面である。その二つの面は物理的・化学的性質が全く
10 違う。Ga面は化学的に不活性であって薬品の作用を殆ど受けない。物理的にも
極めて堅牢であって砥粒を使って研磨するということは難しい。N面は物理的・化
学的により弱くて研磨可能であるしエッチングできる薬品が存在する。

GaNのエッチングは困難であって簡単にはゆかない。電極を付けて電流を流
しながらとか紫外線を当てながらとかいろいろの工夫がなされる。それでもエッ
15 チングが可能だと言われる面はN面であることが多く、Ga面のエッチングや研
磨はとても難しい。

しかしミラーウエハするには研磨が不可欠である。研磨自体も難しいのであ
るが、なんとか工夫して研磨した場合、研磨によって加工変質層ができてしまう。
それは研磨の砥粒や定盤成分が表面に侵入して表面に異物が入り結晶構造も乱れ
20 ている部分である。

研磨によって入った加工変質層はどうしても除かなければならない。そのため
にはエッチングしなければならない。しかしGaNのエッチング技術がいまだな
い。化学薬品ではGaNを殆どエッチングできない。加工変質層はかなりの厚み
がある。だからウェットエッチングでは加工変質層を除去できない。

25 L. H. Peng et al., "Deep ultraviolet enhanced wet chemical etching of
gallium nitride", Appl. Phys. Lett., vol. 72, No. 8 (1998) はGaN結晶に
白金電極を付けておき、 H_3PO_4 溶液またはKOH溶液に漬け、波長254 nm
の紫外光を出す水銀灯の光を照射し電圧を掛けて光励起エッチングをしたと述
べている。それは電気化学光学的なエッチング方法ということができる。これは

追試をしていないので実際にGaNがその方法で湿式エッチングできるのかどうか疑問がある。

そのような疑問はさておいて、この方法はGaN結晶に電極を形成しなければならずエッチングが終われば金属電極を除去しなければならない。除去不完全で
5 金属によってGaN結晶が汚染される恐れがある。手間がかかる上に汚染の可能性があり品質に問題がある。電極形成・電極除去をしなければならず工業的に量産するには不向きの方法である。

D. A. Stocker et al., "Crystallographic wet chemical etching of GaN", Appl. Phys. Lett., vol. 73, No. 18 (1998) はエチレングリコールを溶媒とした
10 H_3PO_4 または KOH 溶液にGaN結晶基板を漬け $90^\circ C \sim 180^\circ C$ に加熱してエッチングしたと述べている。このエッチングには強い面方位依存性がある。

(0001) 面では殆どエッチングされない。 $\{10-13\}$ 、 $\{10-1-2\}$ 、 $\{10-10\}$ 、 $\{10-1-1\}$ はエッチングされ易い、という。気相成長によって得られたGaNの結晶表面は(0001) であるからエッチングさ
15 れず凹凸があればそこがエッチングされるので面がかえって荒れて平滑面は得られない。この文献では区別していないが殆どエッチングされない面というのはGa面であって、N面ではないのであろう。

J. A. Bardwell et al., "Ultraviolet photoenhanced wet etching of GaN in $K_2S_2O_8$ solution", J. Appl. Phys., vol. 89, No. 7 (2001) は前記の L. H. Peng
20 et al. の文献とは違ってGaN結晶に電極を形成することなく KOH に酸化剤として $K_2S_2O_8$ を添加し紫外線照射してGaN結晶の表面を湿式(ウェット)エッチングするということを提案している。紫外線照射によってサルフェイトラジカル、ヒドロキサイドラジカルが発生し、これらが強力な酸化剤として働きガリウム酸化物 Ga_2O_3 を形成する。その後このガリウム酸化物 Ga_2O_3 が KOH
25 H により溶解するというメカニズムを提唱している。しかし低圧水銀灯の紫外線を使用するので洗浄機構成部材も紫外線に耐えるテフロン(登録商標: ポリテトラフルオロエチレン) または SUS が必須となる。そのためコスト高になる、という難点がある。つまり水銀灯が発する紫外線は物質を構成する元素のラジカルを生成するので金属や絶縁物、プラスチックを腐食しボロボロにする。通常の洗

浄機は使えない。量産には向かない手法である。

特開 2001-322899 はウエハを研磨しドライエッチング、ウェット洗浄をすることによってスクラッチやキズのない表面平坦性に優れた窒化ガリウム系半導体基板を製造する技術を提案している。しかし基板表面の金属の汚染について
5 記述がない。これは基板を平坦にすることが狙いであって基板表面の汚染低減を目的にしておらず本発明とは目的が異なる。

特開 2002-43270 は有機溶媒によって洗浄するとハイドロカーボンが表面に付着するので有機溶媒をその沸点よりも低い温度に保持する。アルカリ洗浄、酸洗浄、紫外線オゾン洗浄を行うことによって基板表面に付着したハイドロ
10 カーボンを除去する。これはハイドロカーボン（炭化水素）の除去だけを念頭においている。しかし本発明は金属による汚染を問題にし金属を表面から除去することを目的とする。

特開 2003-249426 は SiC 基板を研磨し平坦化し GCIB スパッタリングによって表面の不純物を 10^{11} cm^{-2} （原子 / cm^2 ）以下にするという
15 方法を提案している。しかし明細書中には、残留不純物元素の種類の記載はなく不純物濃度の評価方法も記載されていない。

発明の開示

自立 GaN 結晶基板は気相成長によって製造可能になってきたが研磨、エッチングなど表面を処理しデバイス作製のミラーウエハにする技術はまだ確立して
20 いない。

本発明においては、GaN を研磨することによってできた加工変質層を除去するため、ハロゲンのプラズマを立ててドライエッチするようにする。ドライエッチによって GaN 表面を削る手法を本発明者は新しく見出した。それは塩素プラズマによって反応性イオンエッチングする（RIE）手法である。これについて
25 は後に述べる。

研磨によってできた加工変質層はドライエッチによって除くことができるということがわかった。しかしドライエッチのために金属微粒子や金属の酸化物、金属のシリサイドなどの微粒子が表面に付着して新たな汚染源となることがわかつ

た。それは後に述べるが、Si、Mn、Fe、Cr、Niなどの金属である。それはドライエッチによっては除去できない。

そこで本発明はドライエッチの後に薬品によるウェットエッチングを行うことにした。その目的は通常のエッチングのように加工変質層を除去するのではなく、
5 ドライエッチによって新たに生じた金属残留物を除去することである。GaNの表面をエッチングできる薬品はなかなかないと以前に述べたが、この場合はGaN自体をエッチングする必要はなくて表面に付着した金属を取るのが目的なのだから、それで充分なのである。

しかしそれだけでなくまだ問題がある。

10 本出願人の製造するGaNは、一様なGa面、一様なN面を持たないということである。本出願人は転位密度を減らすために、ストライプ状の欠陥集合領域をわざと結晶中に生成して、そこへ転位を集中させる手法によってGaN結晶を成長させる方法（ストライプ成長方法と仮に呼んでいる）を採用している。そのストライプの欠陥集合領域はGaNの結晶軸が反転している単結晶部分だということ
15 が分かってきた。だからストライプの部分は結晶軸が倒立し非ストライプの部分は結晶軸は正立しているという複雑な結晶ができていたのである。だから、本出願人の製造するGaNは厳密には単結晶ではない。

しかしストライプの部分を除けば単結晶でありストライプ部分を使わなければよいのであるからデバイス作製には差し支えない。それはそうなのであるが、
20 本出願人の作るGaNは非ストライプ面がGa面でストライプ面がN面だということになり、Ga面とN面が交代して形成されるという複雑なことになっている。

研磨においてもGa面とN面では違うし、エッチングにおいてもGa面とN面では違う。ウェットエッチングをするといってもGa面とN面でエッチングの速度が著しく違うような薬品を使うと表面がボコボコになってしまう。速度や効果がGa面とN面で違うという性質を選択性と呼ぶことにする。つまりウ
25 エットエッチングに選択性のある薬品を使っではいけないということである。

研磨は上下定盤の間にウエハを挟み遊離砥粒を含む研磨液を注ぎながら上下定盤を反対方向に廻してウエハを削る遊離砥粒法がある。砥粒はダイヤモンド、SiC、シリカなどであるが、GaNは硬度が高いからダイヤモンド砥粒を使う。

ダイヤモンド砥粒でもなかなか簡単に削ることはできない。砥粒の大きさが粗いほど研磨速度は速い。そこで砥粒サイズを少しずつ下げて何回か研磨するようにする。

- たとえば鋳鉄製の円板に研磨布を張った定盤を使うのが一般的な研磨法であるが、G a Nの場合は表面にスクラッチが入ったりするので遊離砥粒法を使わずに固定砥粒法を用いる方が良い。固定砥粒法は金属などの基材にダイヤモンドなどの砥粒を一定高さになるように埋め込んだものである。一定高さにするのは一様な研磨速度を実現しスクラッチなどが入らないようにするためである。具体的には、C u（銅）の定盤にダイヤモンド砥粒を埋め込んだ定盤を用いてG a N基板を研磨すると良い。

- 気相成長しただけのG a N結晶は表面が粗く反りもある。研磨の目的は表面を平滑にすることである。反りを除くことも目的の一つであり工夫された研磨によって反りを軽減することもできる。反りを除く研磨というのは本発明の目的でないから、ここには詳しく述べない。定盤基材としては銅の他に鉄、S nなどもありうる。砥粒を埋め込むためには柔らかい材料である必要がある。

- 研磨自体は本発明の目的ではない。研磨することによって平滑な表面が得られるが反面新たに加工変質層が発生するという問題がある。加工変質層の生成はどのようなウエハにもあつてS i ウエハやG a A s ウエハの場合でも加工変質層の問題はある。それは湿式のエッチングによって除去できて問題はない。

- G a Nの場合は湿式エッチングができない。N面は腐食除去できる薬品はあるがG a 面は有効に腐食除去する薬品がない。しかし加工変質層を除かないことには実用的なG a Nウエハとはならずデバイス形成用に用いることができない。どうしても加工変質層を除去する手段を追求しなければならない。

- 本発明は、研磨によってできた加工変質層を除去しデバイスをその上に作ることができるような平滑なG a Nウエハを提供することが第1の目的である。

G a Nウエハの表面に金属が残留し金属原子によって汚染されているとデバイスを作製したときにエピタキシャル成長結晶が不完全になり、それから電流漏れやp n接合の不完全暗電流などの不都合を引き起こし発光効率が低くなるという可能性もある。そこで表面に付着した残留金属が殆どないような良好な表面をも

つGaNウエハを提供することが本発明の第2の目的である。

Ga面とN面が交代に露出している複合的なウエハであっても面方位の違いによって凹凸が出ないようにしたGaNウエハを提供することが本発明の第3の目的である。

- 5 研磨によってできた加工変質層を除去する有効なエッチング方法を提供することが本発明の第4の目的である。

Ga面とN面が交代している複合的表面をもつGaNウエハであっても面方位によって凹凸が生じないようにしたウェットエッチング方法を提供することが本発明の第5の目的である。

- 10 GaN基板の表面に残留する金属の種類や量を評価する方法を提供することが本発明の第6の目的である。

図面の簡単な説明

- 図は、GaN基板表面上の残留金属原子密度 ($\times 10^{10}$ 原子/cm²) とその
- 15 基板の上に2 μ m厚みのGaN層と、0.2 μ m厚みのInGa_N層をエピタキシャル成長させHeCdレーザの325nmのレーザビームを当ててInGa_N層から発生するフォトルミネセンスを測定した結果を示すグラフ。横軸は金属原子密度で、縦軸はフォトルミネセンス強度(任意目盛り)である。目盛り2.0以上のフォトルミネセンスがあることが望ましい。それは金属原子密度が100
- 20 $\times 10^{10}$ 原子/cm²に当たる。

発明を実施するための最良の形態

- 本発明は、GaNの表面をハロンゲンプラズマを使うドライエッチと、フッ酸+過酸化水素、硫酸+過酸化水素、塩化水素+過酸化水素、硝酸、塩化水素+オ
- 25 ザンなどの水溶液を使うウェットエッチングを行って平滑面をもち金属汚染の少ないGaNミラーウエハを製造する。研磨によって発生した加工変質層をドライエッチによって除去し、ドライエッチによって付着した金属汚染をウェットエッチングによって除くということである。

非金属の微小なゴミを除去するためにはアルカリを使い、有機物をとるには有

機溶媒を使う。それはS i ウエハなどの場合と同じである。

G a NのG a面は化学薬品でほとんど腐食できないが、ハロゲンプラズマを使った反応性イオンエッチング(R I E)によって有効に表面を削り取ることができる、ということを本発明者が見出した。

- 5 塩素、フッ素、臭素、塩化水素、フッ化水素などのハロゲンガス、あるいはハロゲン化水素のガスをR I Eチャンバに導入し真空にして($10^{-3} \sim 10$ Pa)電極間に交流電力($100\text{ W} \sim 1\text{ kW}$)を掛ける、あるいはマイクロ波($200\text{ W} \sim 2\text{ kW}$)を導入してハロゲンプラズマを生成する。それはハロゲンのイオンとハロゲンラジカルを含み反応性に富む気体であってN面もG a面も等しく
- 10 エッチングすることができる、ということが分かった。

実施例では塩素ガスを用いたR I Eを利用するが、その他のハロゲン、ハロゲン化水素ガスでもG a N基板表面をエッチングすることができる。加工変質層はかなりの厚さに及ぶことがありウエットエッチングではそれを除去できない。が、ドライエッチによれば、かなりの厚さの加工変質層を除去できる。

- 15 加工変質層の問題を解決できたが、ドライエッチはチャンバの中で反応性に富むプラズマを飛ばして基板を腐食するものだから新たな金属による基板表面の汚染というものが問題になる。プラズマに耐えるチャンバはステンレス製だからF e、N i、C r、A lなどの金属を含むプラズマによって壁面が削られチャンバ成分のパーティクルがガスに含まれ基板の上に降下し付着する。

- 20 また基板を保持しておくサセプタの表面をプラズマで攻撃するから、サセプタを構成する金属が基板の表面に付着することもある。それらの元素が新たな金属汚染の問題を引き起こす。

- そのような金属が付着したままであると、たとえミラー面になっていてもその上にエピ成長させたG a N、I n G a N薄膜の格子構造は乱れて結晶性が悪くなる。ために受光素子を作った場合、暗電流が増え、発光効率が低下し、レーザの場合は発振閾値電流がばらつくというような問題を惹起する。それを避けるために表面の残留金属を減らさなくてはならない。それはドライエッチでは不可能である。湿式のエッチングを使わないといけない。
- 25

それらの金属の他に有機物の汚れを除くことも必要である。さらに研磨剤等に

起因する SiO_2 が基板表面に付着していることもある。だから酸化珪素を除去することも必要である。

ウエハの有機物の汚れを取るには有機溶媒に入れ超音波を掛けるということが行われる。有機溶媒としてはたとえばイソプロピルアルコールなどが用いられる。

- 5 酸化珪素 (SiO_2) を取るにはフッ酸 (HF) が適しており、それはよく知られている。問題はそれ以外の金属 (Fe 、 Cr 、 Ni 、 Mn …) である。表面に付着しているから表面そのものをある厚みで除去できれば、それらの金属も除くことができる。

- 10 繰り返し述べているように GaN の Ga 面を単独で有効に腐食できるような薬品は未だ見つかっていない。しかし Ga 面、 N 面に付着しているだけである金属を除去するのと、 GaN 自体の一部を除去するというのでは難しさが違う。金属は単体、酸化物あるいはシリサイドの形で表面に付着しているのであろうが、それを現存する薬品で除去することは可能である。それらの金属を粒子毎洗い流すか、金属を溶解して洗い流せばよいのである。

- 15 汚染物を取ることであるから、それは「洗浄」ということもできる。しかし後に述べるように強力な酸やアルカリを使う洗浄だから、それはやはり「ウェットエッチング」と呼んだ方がより適切だと思われる。それで以後はドライエッチの後の処理をウェットエッチングと呼び、それを構成する各々の工程を洗浄と呼ぶことにしよう。

- 20 ここで問題がある。本発明者の製造する C 面 GaN ウエハというのは通常の意味の単結晶にはなっていない。下地基板の上に SiO_2 などの欠陥形成の種になる被覆をストライプ状（あるいはドット状（島状））に形成し GaN 結晶成長をする。種の上に欠陥集合領域が発生し転位をどんどんと集めてゆき転位を狭い欠陥集合領域の内部に集結させる。そのおかげで、その外部は低転位の高品質単結晶になる。
- 25

初めは欠陥集合領域はどのような結晶構造なのかよくわからなかったが現在のところ欠陥集合領域は結晶軸が反転した単結晶らしいということがわかっている。だから C 面結晶を本出願人の手法で成長させたとき表面の大部分は (0001) Ga 面であるが、種のあった部分の中心の欠陥集合領域は $(000-1)$ N 面で

ある。つまり単結晶ではなくてG a 面とN面が混在する結晶なのである。

それを湿式エッチングするのだからG a 面とN面で刻蝕速度（エッチング速度）に大きな食い違いがあるような薬品を使うのは望ましくない。表面がかえってボコボコになってしまうからである。G a 面とN面でのエッチング速度が違う
5 ような性質を選択性と呼ぶ、そのように述べた。この用語を用いれば選択性の高い薬品を使っ
てはいけないということになる。湿式エッチングの目的はG a N結晶表面を刻蝕すること
でなく表面残留金属を溶解除去することだからG a 面を腐食する能力が乏しくても差し支
えない。それよりもG a 面のエッチング速度 S_G とN面のエッチング速度 S_N ができるだけ近い
のが良いのである。理想的には

10
$$S_G = S_N \quad (1)$$

だということである。それが選択性がない、ということである。両辺は0であっても
差し支えない。だから、むしろN面を腐食しないということが望まれると言
うべきである。それはこれまでG a Nのウェットエッチング材料の特性として望
まれてきたものとは正反対のものである。

15 これまでのウェットエッチングの特性としては、とにかくG a Nの一部でも強く腐食する
ということが重要な要件であったのでN面を強く腐食するものが見出されて、それが
G a N用のエッチャントとして推奨されてきたのである。しかしながら、それは選
択性の強いものが多くて本発明で必要とするものではない。選択性があるというの
は

20
$$S_G \neq S_N \quad (2)$$

ということであり、その差が大きいということが選択性が強いということである。
様々な酸やアルカリについてp H、選択性、G a Nの腐食性、臭気を調べて、ど
のような薬液が適するのかを調べた。p Hというのはその薬液の試験をしたもの
の濃度の範囲を限定するものであって、その薬液の特性ではない。それはモル濃
度でもよいのであるがモル濃度とp Hはそれぞれの薬品において一義的に関係付
25 けられるから、ここでは共通性を持たせてp Hによって濃度を示すようにしてい
る。

ここに示すのはそのp Hでの特性であるから、それよりp Hが酸側にある酸、
あるいはアルカリ側にあるアルカリはそれより腐食性は高くなり同様に適する材

料だということである。選択性というのは先ほどのG a面とN面の腐食速度の差がないとき選択性がないと言い、N面の腐食速度がG a面より著しく速いときは選択性が高いという（逆の場合はない）。

- 腐食性はG a面とN面で違う。しかし違う程度は選択性で述べているので、こ
 5 こでの腐食性というのはG a面の腐食性を言っている。臭気は腐食作用とは無関係であるが臭気が強いと作業環境を悪化させる。ウエハを量産しようとするのだから、なるべく臭気のない薬品を使って作業を行いたいものである。それで臭気も重要なファクターになる。

10 表 1

薬液のpH、選択性、腐食性、臭気

薬液	pH	選択性	腐食性	臭気
KOH	10～12	強い	なし	なし
NH ₄ OH	10～12	弱い	弱い	強い
H ₂ O ₂	3～4	なし	弱い	なし
H ₃ PO ₄	1	強い	強い	なし
HF	1～3	なし	弱い	なし
HNO ₃	1	なし	強い	なし
H ₂ SO ₄	1	なし	強い	なし
HCl	1	なし	強い	強い

水酸化カリウムKOHは選択性が強いので本発明のウエットエッチングの薬剤としては不適である。N面は腐食できるがG a面は腐食しない。水酸化アンモニウムNH₄OHは選択性は弱いのであるがG aを腐食できない。臭気も強いので

で不適である。過酸化水素水 H_2O_2 は酸としての作用は弱いが酸化力がある。選択性はない。腐食性は弱い。臭気がないので腐食性以外は条件を満足している。これはだから腐食性のある他の薬剤と一緒に使えば好適なエッチャントになる可能性がある。

5 磷酸 H_3PO_4 は先述の文献にG a Nの新規に発見されたエッチャントとして紹介されているものであるが、選択性が強いので本発明のエッチャントには不適である。フッ化水素 HF は選択性はなく、腐食性が弱い。臭気はない。だから他の腐食性のある材料と組み合わせれば本発明が要求するエッチャントになりうる。

硝酸 HNO_3 は選択性はない。腐食性は強い。臭気はない。本発明のエッチャントとしての条件を備えている。ここで試験をしたのは $\text{pH}=1$ の高濃度の HNO_3 であるが、それ以上の高濃度 $\text{pH}\leq 1$ なら使えるということである。硫酸 H_2SO_4 は選択性がない。腐食性も強い。臭気はない。本発明のエッチャントとして好適な条件を備えている。

塩化水素HClは選択性はないし腐食性もあり、そこまではいいのであるが、
15 蒸気が上り臭気があるので最適とは言えない。SUSを腐食するので機器に及ぼす悪影響もある。しかし性能から言えば使えるエッチャントである。

ウェットエッチングの目的はGaNを腐食することではなくて、ドライエッチで付いた金属（Fe、Cr、Mn、Zn、Ni、…）などを除去することであるから、GaNへの腐食性よりも金属をイオン化して水溶液に溶かすという作用が望まれる。金属といっても、いろいろあって薬品に対する耐性はそれぞれ異なる。

付着金属が予めわからないし幾つもの種類の金属がウエハ表面に付着しているから個々の金属に対してどうこうしてもあまり意味がない。一般的な金属の溶解除去能力ということになる。それは酸化還元電位が高いということによって評価できよう。もちろん酸化還元電位が高いとGaをGa₂O₃にして除去する能力も大きいのでからGaを取る力にも秀でているわけである。

そこで様々な薬液の酸化還元電位を測定した。酸化還元電位は濃度によっても変わるので濃度を付記した。その濃度での酸化還元電位である。酸化還元電位測定結果を表2に示す。

表 2

薬液の酸化還元電位

(V vs NHE (normal hydrogen electrode : 標準水素電極))

薬液	電位 (V)
DHF (0.5%)	0.83
HCl (10%)	0.90
H ₂ SO ₄ (10%)	0.92
O ₃ (10 ppm) / H ₂ O	1.22
DHF (0.5%) / H ₂ O ₂ (10%)	1.67
H ₂ SO ₄ / H ₂ O ₂ (4 : 1) 120℃	1.85

DHFはガラスを溶かすのによく使われるが酸化還元電位は0.83Vというように低いので金属粒子などは取れない。ZnやCuも除去できない。HCl
 5 やH₂SO₄の10%液ではやはり金属はあまり取れない。これらの酸の単体では酸化力が不足する。オゾンO₃の10 ppmは1.22Vあるから酸化力が強くてGaをGa₂O₃にできるがFe、Zn、Cuなどは取れない。フッ酸単独ではあまり効果がないのだが過酸化水素を組み合わせたDHF+H₂O₂は1.
 67Vの酸化還元電位があつて、Zn、Fe、Ni、Cu等も取り除く事ができ
 10 る。硫酸に過酸化水素を4 : 1で混合し120℃に加温したものも酸化力が強くて1.85Vである。

金属、金属酸化物、金属硅化物を溶解除去するため酸化還元電位は1.2V以上必要である。好ましくは1.5V以上のものが良い。表2のものはその濃度での酸化還元電位であつて濃度を増やすと電位も増大するし濃度を減らすと酸化還元
 15 電位は減少する。濃度によって電位を加減することができる。だから酸化還元電位が1.2V以上とか1.5V以上というのは、薬剤とその薬剤の濃度までを規定するものである。

表1から、フッ酸HFは選択性がないが腐食性が弱いので過酸化水素H₂O₂

と組み合わせたものは腐食性が增強される。表 2 から $\text{DHF} + \text{H}_2\text{O}_2$ の組み合わせは酸化還元電位も高いことがわかる。だから $\text{HF} + \text{H}_2\text{O}_2$ は有望な組み合わせである。

表 1 から、硫酸 H_2SO_4 は選択性がなく腐食性も強いのでいいのであるが、
 5 表 2 から酸化還元電位が低いので金属を除去する能力が少し不足する。硫酸 H_2SO_4 と H_2O_2 を組み合わせると酸化力が增強されるから、選択性、G a 腐食性、金属除去性において有効なものになる。

表 1 から、硝酸 HNO_3 は選択性がなく G a の腐食性も高いので好都合である。
 10 単独でも利用できる。さらに過酸化水素 H_2O_2 を添加した $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O}_2$ も有用である。

強酸である HCl 、 H_2SO_4 、 HNO_3 にオゾン O_3 を添加したものも有効である。選択性がなく、腐食性が大きく、酸化還元電位が高いからである。しかしオゾンは本来気体であるから水溶液にあまり溶けず溶けても抜けて行くので扱いにくいという欠点はある。だからウェットエッチングの薬剤として有用なものは
 15 $\text{HF} + \text{H}_2\text{O}_2$
 $\text{HCl} + \text{H}_2\text{O}_2$
 $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}_2$
 $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O}_2$
 $\text{HF} + \text{O}_3$
 20 $\text{HCl} + \text{O}_3$
 $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{O}_3$
 $\text{HNO}_3 + \text{O}_3$
 HNO_3
 などである。

25 これらは表面に付いた金属分を取るためのものである。そのために選択性 (N面 G a 面の) がなく、腐食性が大きく、酸化還元電位の大きいものを選んで
 いる。

しかし非金属で様々のゴミのようなものも表面に付いている可能性がある。それは酸ではなかなか取れない。それでアルカリがゴミ取りの為に必要である。そ

これは水酸化カリウム KOH や水酸化アンモニウム NH_4OH などである。 KOH は選択性があり、あまり活性の状態で使うと Ga 面と N 面に凹凸が出るから、溶液の温度を低くし時間も短くして付着ゴミが取れるが Ga N 面を腐食しないという条件を選ぶべきである。非金属の微粒子ゴミを取るためには NH_4OH も使える。これは選択性が弱く腐食性も弱いのでいいのであるが臭気があるから漏れないように工夫する必要がある。

有機物の除去には有機溶剤を使う（たとえばイソプロピルアルコール）がそれは Si ウエハ等の場合と同様である。

後で述べるが表面のパーティクル密度は 10×10^{11} 原子/ cm^2 以下であることが必要である。さらに 5×10^{11} 原子/ cm^2 以下であればより好ましい。

そのようなレベルに到達するためには前記の薬剤の組み合わせで酸化還元電位が 1.2V 以上のものを使う必要がある。 1.5V であればより好ましい。

Ga N 自立単結晶ウエハは気相成長法によってアズグロウンのウエハがやっとなることができるようになった。現在はウエハ面になんの加工もしないで、その上に Ga N 、 InGa N 、 AlGa N などの薄膜を MOCVD 法、 MBE 法などでエピタキシャル成長させているような状況である。研磨、エッチング、ラッピングなどの技術が未だに揃っていない。本発明はエッチングに関するものである。前段階の研磨によって加工変質層が新たにでき、エッチングはそれを除去するために必要である。 Ga N の Ga 面は化学的に堅固であって化学薬品によっては殆ど腐食されない。

そこで本発明はハロゲンプラズマを使ったドライエッチ（ RIE 法）によって Ga N ウエハ表面の加工変質層を除去する。ドライエッチを行うと金属粒子、金属酸化物、金属硅化物が表面に新たに付着する。本出願人の作製する Ga N は N 面と Ga 面が交錯しているという複雑な構造になっているので Ga 面と N 面で腐食速度の違う（選択性ある）ものは不適である。

そこで選択性がなくて、しかも金属を除去できるものであって酸化還元電位の高い薬剤を用いる。そうすると金属微粒子もきれいに除去できる。そうすると表面が平滑平坦で加工変質層がなくて表面が清浄な Ga N ウエハを得ることができる。

この発明によって製造されたGaN単結晶ウエハは、青色発光素子の基板として極めて有用である。InGaN、GaN薄膜をサファイヤ基板の上に積層した青色LED、青色LDは既に市販されて広く利用されている。サファイヤ基板は安価でもあり実績もあって供給も安定している。しかしサファイヤは劈開がないので自然劈開によってチップを分割することができない。ダイシングによって切り出すので手数がかかるし歩留まりが低い。

半導体レーザ(LD)の場合は共振器部分を研磨によって平滑なミラーにしなければならない。GaN基板であれば劈開できるし、それがチップ分離を容易にしLDの共振器ミラー面を簡単に形成することができる。それにサファイヤとInGaN、GaNは格子定数が違うので、やはり内部応力が大きくて欠陥密度が高くなる。LDの場合は高密度電流を流すので欠陥が広がり劣化する可能性がある。

そのようにGaN基板にはサファイヤ基板を越える利点がある。GaN基板はまだ実用化というところまで行っていないので高コストであるが技術が進み需要が喚起されればコストも低下することであろう。

(実施例)

本発明はGaN基板をデバイス作製のための出発ウエハとするために、研磨でできた加工変質層を除き、表面を平坦にすることを目的とする。加工変質層除去と平坦化はドライエッチングでなされる。しかしドライエッチングによって金属粒子などが表面に新たに付着しドライエッチングだけでは足りない。その後、金属微粒子汚染を除去するためウェットエッチングを行う。ウェットエッチングといっても金属が取れるようなものでなければならない。様々なエッチング液を用いてウェットエッチングを行った。ウェットエッチング工程の異なる5種類の実験例を次に示す。

25 [実験例1 (ウェットエッチングは有機溶媒洗浄のみ)]

ドライエッチングとウェット洗浄を組み合わせでGaN基板を処理した。被処理物であるGaN基板は直径50mmφ、400μm厚みである。

A. ドライエッチング

エッチングチャンバはエッチングガス導入口、ガス排出口を有し、真空排気装

- 置で真空に引くことができ、上部電極と下部電極が対向して設けられアンテナから高周波電力がチャンバ内へ導入できるようになっている。予め 10^{-4} Pa 以下に減圧したエッチングチャンバ内に GaN 基板をロードした。エッチングチャンバ内にエッチングガスとして塩素 (Cl_2) ガスを導入しチャンバ内の圧力を
- 5 0.2 Pa に制御した。上部電極、下部電極に各々高周波電力を印加しプラズマを発生させた。表 3 の条件によって、塩素プラズマによる基板のダメージ除去処理を行った。

表 3

実験例 1 のドライエッチング条件

アンテナ出力	800 W
バイアス出力	500 W
エッチングガス	塩素
エッチング圧力	0.2 Pa
エッチング時間	150 秒

10

B. ウエット洗浄 (有機洗浄のみ)

- B 1. 有機洗浄: 50°C に加温したウオーターバスにイソプロピルアルコールを入れた石英ビーカーを入れ GaN 基板をイソプロピルアルコールに漬けて 5 分間洗浄した。同じ 5 分間の洗浄をもう一度繰り返した ($5\text{分} \times 2$)。その後 Ga
- 15 N 基板を取り出してイソプロピルアルコール蒸気槽 (82°C) で乾燥させた。

[実験例 2 (ウエットエッチングは有機溶媒洗浄 + アルカリ洗浄)]

ドライエッチングとウエット洗浄を組み合わせ GaN 基板 ($50\text{mm}\phi$ 、 $400\mu\text{m}$ 厚み) を処理した。ウエット洗浄は有機溶媒による洗浄とアルカリによる洗浄である。実験例 1 にアルカリ洗浄が追加されている。但しアルカリ洗浄

で終了できないので最後に再び有機洗浄をしている。

A. ドライエッチング

ドライエッチングの条件は実験例 1（表 3）と同じである。

- 5 予め 10^{-4} Pa 以下に減圧したエッチングチャンバ内に GaN 基板を格納し
エッチングガスとして塩素 (Cl_2) ガスを導入しチャンバ内の圧力を 0.2 Pa にし、上部電極、下部電極に各々高周波電力を印加しプラズマを発生させ GaN 基板表面をドライエッチングした。

B. ウェット洗浄（有機洗浄とアルカリ洗浄）

- 10 B 1. 有機洗浄：50℃に加温したウオーターバスにイソプロピルアルコールを入れた石英ビーカーを入れ GaN 基板をイソプロピルアルコールに漬けて 5 分間洗浄した。同じ 5 分間の洗浄をもう一度繰り返した（5 分×2）。その後 GaN 基板を取り出してイソプロピルアルコール蒸気槽（82℃）で乾燥させた。

- 15 B 2. アルカリ洗浄：45℃に加温され pH=11~12 に調整された KOH 水溶液に GaN 結晶基板を浸漬した。周波数 990 kHz の超音波を間接照射した。洗浄液を循環濾過させて 3 分間洗浄した。その GaN 基板を超純水でオーバーフローリンスした。

- 20 超音波洗浄は洗浄液に超音波振動を与えキャビテーションを起こさせて表面についた粒子を剥すものである。初めは 1 kHz などの低周波が用いられたが次第に周波数が高いものが用いられるようになった。周波数の高い方が細かいごみが取れると言われている。ここでは、ほぼ 1 MHz の高い振動の超音波振動を用いている。対象となる金属粒子は細かいものが多いからである。

- 25 B 3：有機洗浄：初めの有機洗浄と同じ。50℃のウオーターバスにイソプロピルアルコールを入れたビーカーを入れて、GaN 基板を洗浄液に入れて 5 分間洗浄を 2 回行った。その後 GaN 基板を取り出しイソプロピルアルコール蒸気槽で 82℃で乾燥させた。

〔実験例 3（ウェットエッチングは有機溶媒洗浄＋酸洗浄＋アルカリ洗浄）〕

ドライエッチングとウェット洗浄を組み合わせて GaN 基板（50 mm φ、400 μm 厚み）を処理した。ウェット洗浄は有機洗浄と酸洗浄、アルカリ洗浄を組み合わせたものである。実験例 2 に酸（HF）洗浄が追加されている。但し

アルカリ洗浄で終了できないので最後に再び有機洗浄をしている。

A. ドライエッチング

ドライエッチングの条件は実験例 1（表 3）と同じである。

5 予め 10^{-4} Pa 以下に減圧したエッチングチャンバ内に GaN 基板を格納し
エッチングガスとして塩素 (Cl_2) ガスを導入しチャンバ内の圧力を 0.2 Pa にし、上部電極、下部電極に各々高周波電力を印加しプラズマを発生させ GaN 基板表面をドライエッチングした。

B. ウエット洗浄（有機洗浄、酸洗浄とアルカリ洗浄）

10 ウエット洗浄は実験例 2 に酸洗浄（フッ酸 HF）を追加したものである。有機
洗浄、アルカリ洗浄の条件は実験例 2 と同じものである。

B 1. 有機洗浄：50℃に加温したウオーターバスにイソプロピルアルコールを入れた石英ビーカーを入れ GaN 基板をイソプロピルアルコールに漬けて 5 分間洗浄した。同じ 5 分間の洗浄をもう一度繰り返した（5 分×2）。その後 GaN 基板を取り出してイソプロピルアルコール蒸気槽（82℃）で乾燥させた。

15 B 2. 酸洗浄：テフロン（登録商標：ポリテトラフルオロエチレン）容器に入れた常温で pH=2~3 の DHF 水溶液に GaN 基板を 5 分間浸漬する。同じ洗浄を 2 回繰り返した（5 分×2 回）。その後超純水でオーバーフローリンスした。

20 B 3. アルカリ洗浄：45℃に加温され pH=11~12 に調整された KOH 水溶液に GaN 結晶基板を浸漬した。周波数 990 kHz の超音波を間接照射した。洗浄液を循環濾過させて 3 分間洗浄した。その GaN 基板を超純水でオーバーフローリンスした。

25 B 4：有機洗浄：初めの有機洗浄と同じ。50℃のウオーターバスにイソプロピルアルコールを入れたビーカーを入れて、GaN 基板を洗浄液に入れて 5 分間洗浄を 2 回行った。その後 GaN 基板を取り出しイソプロピルアルコール蒸気槽で 82℃で乾燥させた。

[実験例 4（ウエットエッチングは有機溶媒洗浄＋酸洗浄＋アルカリ洗浄）]

ドライエッチングとウエット洗浄を組み合わせ GaN 基板（50 mm φ、400 μm 厚み）を処理した。ウエット洗浄は有機洗浄と酸洗浄、アルカリ洗浄を組み合わせたものである。酸の種類が実験例 3 とは少し違いフッ酸（HF）に

過酸化水素水 (H_2O_2) を加えたものである。 H_2O_2 を加えたのは酸化性をより高めるためである。その後、水酸化アンモニウム水溶液 (NH_4OH) でアルカリ洗浄する。アルカリ洗浄で終了できないので最後に再び有機洗浄をしている。実験例 3 と違う点は、酸洗浄液が $\text{HF} + \text{H}_2\text{O}_2$ である点と、アルカリ洗浄が KOH でなく NH_4OH である点である。

A. ドライエッチング

ドライエッチングの条件は実験例 1 (表 3) と同じである。

10 予め 10^{-4} Pa 以下に減圧したエッチングチャンバ内に GaN 基板を格納しエッチングガスとして塩素 (Cl_2) ガスを導入しチャンバ内の圧力を 0.2 Pa にし、上部電極、下部電極に各々高周波電力を印加しプラズマを発生させ GaN 基板表面をドライエッチングした。

B. ウエット洗浄 (有機洗浄、酸洗浄とアルカリ洗浄)

ウエット洗浄は実験例 3 の酸洗浄において過酸化水素 (H_2O_2) を追加したものである。有機洗浄の条件は実験例 1、2、3 と同じものである。

15 B 1. 有機洗浄: 50°C に加温したウオーターバスにイソプロピルアルコールを入れた石英ビーカーを入れ GaN 基板をイソプロピルアルコールに漬けて 5 分間洗浄した。同じ 5 分間の洗浄をもう一度繰り返した ($5 \text{ 分} \times 2$)。その後 GaN 基板を取り出してイソプロピルアルコール蒸気槽 (82°C) で乾燥させた。

20 B 2. 酸洗浄: テフロン (登録商標: ポリテトラフルオロエチレン) 容器に入れた常温で $\text{pH} = 2 \sim 3$ の $1\% \text{ HF} + 7\% \text{ H}_2\text{O}_2$ 水溶液に GaN 基板を 5 分間浸漬する。同じ洗浄を 2 回繰り返した ($5 \text{ 分} \times 2 \text{ 回}$)。その後超純水でオーバーフローリンスした。

25 B 3. アルカリ洗浄: 45°C に加温され $\text{pH} = 11 \sim 12$ に調整した NH_4OH 水溶液に GaN 結晶基板を浸漬した。周波数 990 kHz の超音波を間接照射した。洗浄液を循環濾過させて 3 分間洗浄した。その GaN 基板を超純水でオーバーフローリンスした。

B 4: 有機洗浄: 初めの有機洗浄と同じ。 50°C のウオーターバスにイソプロピルアルコールを入れたビーカーを入れて、 GaN 基板を洗浄液に入れて 5 分間洗浄を 2 回行った。その後 GaN 基板を取り出しイソプロピルアルコール蒸気槽

で 82℃で乾燥させた。

[実験例 5 (ウェットエッチングは有機溶媒洗浄 + 2 段階酸洗浄 + アルカリ洗浄)]

ドライエッチングとウェット洗浄を組み合わせる G a N 基板 (50 mm φ、
5 400 μ m 厚み) を処理した。ウェット洗浄は有機洗浄と 2 段階の酸洗浄、アルカリ洗浄を組み合わせるものである。酸洗浄として $\text{HF} + \text{H}_2\text{O}_2$ によるものに加えて、硫酸 (H_2SO_4) による酸洗浄を追加した。硫酸洗浄の追加において実験例 4 と異なる。硫酸洗浄を追加したのは酸化力の強い酸を用いることによって金属付着物をよりきれいに除去できると予想されるからである。

- 10 その後、水酸化アンモニウム水溶液 (NH_4OH) でアルカリ洗浄する。アルカリ洗浄で終了できないので最後に再び有機洗浄をしている。

A. ドライエッチング

ドライエッチングの条件は実験例 1 (表 3) と同じである。

- 15 予め 10^{-4} Pa 以下に減圧したエッチングチャンバ内に G a N 基板を格納しエッチングガスとして塩素 (Cl_2) ガスを導入しチャンバ内の圧力を 0.2 Pa にし、上部電極、下部電極に各々高周波電力を印加しプラズマを発生させ G a N 基板表面をドライエッチングした。

B. ウェット洗浄 (有機洗浄、2 段階酸洗浄とアルカリ洗浄)

- 20 ウェット洗浄は実験例 4 に硫酸による酸洗浄 (H_2SO_4) を追加したものである。有機洗浄、アルカリ洗浄の条件は実験例 4 と同じものである。

B 1. 有機洗浄: 50℃に加温したウオーターバスにイソプロピルアルコールを入れた石英ビーカーを入れ G a N 基板をイソプロピルアルコールに漬けて 5 分間洗浄した。同じ 5 分間の洗浄をもう一度繰り返した (5 分 × 2)。その後 G a N 基板を取り出してイソプロピルアルコール蒸気槽 (82℃) で乾燥させた。

- 25 B 2. 一段酸洗浄: テフロン (登録商標: ポリテトラフルオロエチレン) 容器に入れた常温で $\text{pH} = 2 \sim 3$ の 1% $\text{HF} + 7\% \text{H}_2\text{O}_2$ 水溶液に G a N 基板を 5 分間浸漬する。同じ洗浄を 2 回繰り返した (5 分 × 2 回)。その後、超純水でオーバーフローリンスした。

B 3. 二段酸洗浄...硫酸 H_2SO_4 : 過酸化水素水 $\text{H}_2\text{O}_2 = 4 : 1$ (体積比)

の水溶液（ $pH = 2 \sim 3$ ）を $90^{\circ}C$ に加温し循環濾過しながら GaN 基板を 30 分間浸漬した。

5 B 3. アルカリ洗浄： $45^{\circ}C$ に加温され $pH = 11 \sim 12$ に調整した NH_4OH 水溶液に GaN 結晶基板を浸漬した。周波数 $990 kHz$ の超音波を間接照射した。洗浄液を循環濾過させて 3 分間洗浄した。その GaN 基板を超純水でオーバーフローリンスした。

B 4：有機洗浄： $50^{\circ}C$ のウオーターバスにイソプロピルアルコールを入れたビーカーを入れて、 GaN 基板を洗浄液に入れて 5 分間洗浄を 2 回行った。その後 GaN 基板を取り出しイソプロピルアルコール蒸気槽で $82^{\circ}C$ で乾燥させた。

10

表 4

実験例 1	実験例 2	実験例 3	実験例 4	実験例 5
ドライエッチ	ドライエッチ	ドライエッチ	ドライエッチ	ドライエッチ
有機洗浄	有機洗浄	有機洗浄	有機洗浄	有機洗浄
	KOH 洗浄	DHF 洗浄	$HF + H_2O_2$	$HF + H_2O_2$
	有機洗浄	KOH 洗浄	NH_4OH	$H_2SO_4 + H_2O_2$
		有機洗浄	有機洗浄	NH_4OH
				有機洗浄

[エッチング・洗浄方法の評価]

15 条件の異なる上記の実験例について、ウエハの表面の残留金属、パーティクルの数を評価した。ウエハ表面に付着した金属の種類、量を測定するために全反射蛍光 X 線分析法（TXRF）を用いた。これは試料の表面に表面と僅かな傾斜角を成すように白色 X 線（いろいろな連続波長を含む X 線）を当てると全反射するが、その際に上方へ出てくる蛍光 X 線を分析して表面にある原子種とその量を求めるようにした手法である。

表面に対する傾斜角が5ミリラジアン(0.28度)以下(つまり入射角が89.78度以上)のX線は試料に入らずに全反射される。X線は様々の波長のも
のを含みX線と表面の不純物とは相互作用し内殻電子を飛び出させるので、それ
を埋めるための電子遷移により蛍光X線が出る。光を当てて、それよりエネルギ
5 ーの低い光を出させるのだから蛍光というのである。それは不純物の特性X線の
集まりであるから蛍光X線を波長で分けてその量を求めると表面にある原子の種
類と量がわかる。試料の表面にほぼ平行に入射させるから試料母体の原子からの
蛍光X線は少なく表面にある不純物粒子をなす原子から特性X線が出る。そのた
めに全反射させているのである。特性X線というのは原子の内殻の電子をX線が
10 励起してたたき出すと外殻電子がその軌道に落ちてくるので、そのときに出るX
線である。特性X線は、元のX線より波長が長くなるのは当然であるが、そのエ
ネルギーが二つの電子軌道エネルギーの差であって、それは原子ごとに固有のも
ので既知である。予め特性X線のスペクトルを求めておく。様々の金属の特性X
線スペクトルを重ね合わせて、その和が測定された蛍光X線スペクトルを与える
15 ことができれば、それが表面残留金属の種類と濃度を与えるわけである。

表面で全反射させるので母体からの信号をうまく遮断できる。表面に存在する
原子だけの情報を得ることができる。また非破壊検査だという利点もある。表面
に存在する原子が微量であっても検出できる。

ここではタングステン管球を用いたX線源(波長=0.1nm~1nm)を用
20 い傾斜角0.05°で試料表面に当てた。表面に存在する金属の量はTXRFで
わかるが、その他に表面に付着したパーティクルを顕微鏡観察によって数えた。
パーティクル数は1cm²あたりの数で表す。パーティクルは一定の大きさ以上
の粒子の数であって、それら金属を含むが金属以外のパーティクルも存在してい
る。デバイス作製のウエハだから残留金属が少ないということとともにパーテ
25 イクル数が少ないということも重要である。

表5はTXRF測定の結果を示す。表面に存在する金属はSi、Cr、Mn、
Fe、Ni、Cu、Zn、Alである。

表 5

ドライエッチング、ウェットエッチング後のGaN基板表面上の金属量
(10^{10} 原子/cm²)とパーティクル数(個/cm²)

	実験例 1	実験例 2	実験例 3	実験例 4	実験例 5
S i	2275.0	2174.0	174.0	58.0	
C r	3.7	1.5		0.8	1.3
M n	0.6	1.2	0.5		0.4
F e	154.0	47.5	6.7	6.5	3.2
N i	67.9	22.5	1.1	0.3	2.1
C u	47.9	11.0	5.6	9.8	5.1
Z n	9.6	21.2	30.2	3.7	2.7
A l	267.0				
パーティ クル数	1225.0	103.0	85.0	21.0	24.0

ドライエッチ後のウエハ表面には不純物金属が残留しており、ドライエッチ処理だけでは清浄な表面は得られないということを意味している。

- 5 F e、C r、N iはどうして入るのかというと、ドライエッチのチャンバはステンレスでできておりドライエッチによってチャンバ壁が削られる。金属粉体として飛散する。その一部のF e、C r、N iがGaN基板の表面に付いたものであろう。チャンバの一部にはアルミが使われているからアルミが塩素でドライエッチされて、その一部がウエハの表面を汚染したものであろう。だからF e、C
- 10 r、N i、A lはチャンバ壁からやってくる原子であろう。

銅(Cu)はチャンバからではなくて研磨のときに入ってくるものだろうと思われる。銅定盤にダイヤモンド粒子を埋め込んだものを使ってGaNウエハを研

磨する。そのときに銅原子が表面に接触するから銅原子がウエハの表面に付着するものと推定される。亜鉛ZnがどうしてGaN基板の表面に付くのか、その原因はわからない。

実験例1～5の処理のあとで表5のように金属元素が表面に存在するが出発GaN基板は同じものではないから残留元素の量が少ない方がウェットエッチングによる金属除去効果が大きかったとは必ずしも言えないのであるが表5の結果から大体のことは分かる。

実験例1はドライエッチとウェットエッチングの組み合わせであるが、ウェットエッチングとしてはイソプロピルアルコールによる有機洗浄だけしたものである。これはSiは 2×10^{13} 原子/cm²もあるし、鉄は 1×10^{12} 原子/cm²もある。アルミも 2×10^{12} 原子/cm²の程度もある。パーティクル数も1000個/cm²であって、かなりの量である。

実験例2はウェットエッチングとしてイソプロピルアルコールと強アルカリである水酸化カリウムKOH水溶液を使っている。KOHの濃度はpH=11～12という値で決められる。それよりも、もっと高い濃度（pHが大きい）であっても良いようである。これによるとパーティクル数が約100個/cm²であって、実験例1の1/10に減少している。アルカリはパーティクルを減らすのに有効だということが分かる。さらにアルミは検出できない程度（検出限界以下）に減少している。KOH洗浄はアルミを除去するのに極めて有効だということがわかる。

また鉄やNiやCuもアルカリ洗浄によって低減しているようである。鉄、Niはチャンバ壁から飛び出してきて付くのであろうがチャンバの主な成分が鉄、Niであり表面付着量が多いので鉄、Niの付着を減らすのは重要なことである。しかしSiは 2×10^{13} 原子/cm²の程度で実験例1と殆ど同じであってKOH洗浄ではなかなか減らないようである。Si、Fe、Niをもっと減らす必要がある。これらの結果は有機溶媒と強アルカリKOHによる洗浄だけでは不足だということである。

実験例3はウェットエッチングとして、さらにフッ酸（DHF）洗浄を追加したものである。フッ酸の濃度はpH=2～3という値で規定される。それはかな

り高い酸濃度である。これによるとS iの残留濃度が大きく減少する。実験例1、2の約1/10に減るので著しい効果である。N i、F eも大きく低減している。アルミは検出限界以下である。パーティクルも減るが実験例2より格段に減るといわけではない。C rは検出限界以下に減った。M nは実験例1、2、3であ
5 まり変わらないが、もともと微量であるから差し支えない。Z nは実験例1、2、3の順に増えているが、これはアルカリも酸もあまり効果がないようである。

実験例4は、ウェットエッチングとして、フッ酸H Fに過酸化水素H₂O₂を追加して酸化力を高めたものである。さらにアルカリとしてK O Hに代えてN H₄O Hを使っている。これはS iを除去するのに一層の効果がある。実験例3に
10 比較して約1/3にS iが減っている。S iを含め金属元素の残留量が100×10¹⁰原子(a t)/c m²以下であれば十分に清浄であってデバイス用基板として有用である。Z nも実験例2、3に比べて減少しているので有効であることがわかる。アルミは検出限界以下である。パーティクル数も実験例2、3に比べて減っている。

15 実験例5は、フッ酸と過酸化水素(H₂O₂)の他に硫酸(H₂S O₄)+H₂O₂による洗浄も行っている。硫酸はもともと酸化力が強い酸であるが過酸化水素で酸化力が増強され特に金属成分の除去に有用であろうと推測された。これによるとS iは検出限界以下に低減する。F e、C u、Z nなどを僅かに減少させるかもしれないといった程度である。同じ出発試料ではないから数字をそのまま
20 比較して洗浄の効果を即断できない。

[フォトルミネセンスの測定]

発光素子デバイスを作製するためのG a N基板の特性は、その上にI n G a N、G a Nなどのエピ層を積層しp n接合を作り電極を付けL D、L E Dを作製して、その発光特性を調べるべきであろう。しかし、それはデバイス製造設備が必要で
25 あり、そのような設備は本発明者は持っていないので簡単にはできないことである。

そこでG a N基板の上にアンドープのG a N層を2 μ m積層し、さらに0.2 μ mのI n G a Nを積層させ、I n G a N層のフォトルミネセンス(Photoluminescence)を調べた。

325 nmの紫外線を発生するHe-Cdレーザの光を試料に当てて試料から出てくる光（フォトルミネセンス）の強度を光電子増倍管（Photomultiplier）によって検出した。分光しないで光量の全体を測定している。バンドギャップより大きいエネルギーを持つ325 nmの紫外線を照射するのでInGa_Nの価電子帯の電子が伝導帯へ励起されるが、それが伝導帯へ戻るときに光を出す。それがフォトルミネセンスでありpn接合を形成しなくても電子正孔対を作り発光させることができるので薄膜の性質の特性を調べる場合などに用いられる。

InGa_N薄膜が低欠陥密度で良好な結晶であれば不純物準位が少なく非発光遷移も少なくなるのでフォトルミネセンス強度が強くなる。その上に形成したInGa_Nが低欠陥密度高品質結晶だということはその下地であるGa_N基板表面が平滑で金属汚染がなく良好だということを意味し基板自体が有用だということである。もちろん金属の種類によってエピタキシャル成長層に及ぼす影響には差があるはずであるがそこまではわからない。金属汚染量とフォトルミネセンスだけを調べ、その関係を求めた。

だから薄膜のフォトルミネセンスによって基板表面の品質を評価することができるのである。間接的であるが基板表面の品質の評価に使う事ができる。それは基板の上にpn接合をもつLED、LDを作製したものとは違うのであるが、基板の簡便な評価としては有用であり簡単に実行できるものであるからここで用いた。

表6と図にその結果を示す。図の横軸はGa_N基板上の金属原子密度（ $\times 10^{10}$ 原子/cm²）である。縦軸はフォトルミネセンス出力で任意目盛りである。フォトルミネセンスが3000以上であると、それは発光素子基板として利用できる。それは 100×10^{10} 原子/cm²（ $= 10^{12}$ 原子/cm²）のあたりである。それが臨界の汚染金属密度である。本発明は 10^{12} 原子/cm²以下（ $\leq 10^{12}$ 原子/cm²）の金属汚染密度であるようにした基板を与える。

さらに良いのはフォトルミネセンスが4000以上になる 50×10^{10} 原子/cm²以下だということである。

表 6

各実験例のフォトルミネセンス出力

	フォトルミネセンス出力 (任意単位)
実験例 1	1 2 5 0
実験例 2	1 4 2 0
実験例 3	2 3 5 0
実験例 4	3 3 3 0
実験例 5	5 8 0 0

- 5 それを前述の実験例の金属残留密度と比較してみよう。表面での全金属密度 (Si、Cr、Mn、Fe、Ni、Cu、Zn、Al) を加えたものは以下の通りである。

$$\text{実験例 1} = 2825 \times 10^{10} \text{ 原子} / \text{cm}^2$$

$$\text{実験例 2} = 2279 \times 10^{10} \text{ 原子} / \text{cm}^2$$

10 $\text{実験例 3} = 218 \times 10^{10} \text{ 原子} / \text{cm}^2$

$$\text{実験例 4} = 79 \times 10^{10} \text{ 原子} / \text{cm}^2$$

$$\text{実験例 5} = 15 \times 10^{10} \text{ 原子} / \text{cm}^2$$

であるから、金属原子数が $100 \times 10^{10} \text{ 原子} / \text{cm}^2$ 以下という実験例 4、5 が適合する。実験例 4 は $\text{HF} + \text{H}_2\text{O}_2$ であり、実験例 5 は $\text{HF} + \text{H}_2\text{O}_2$ と $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}_2$ とを用いている。

それは先述のように、選択性がない、腐食性がある、酸化還元電位が 1.2 V 以上であるという条件によって選んだものであるが、それは残留金属をよく除去してウエハ表面を清浄にする作用に優れている。

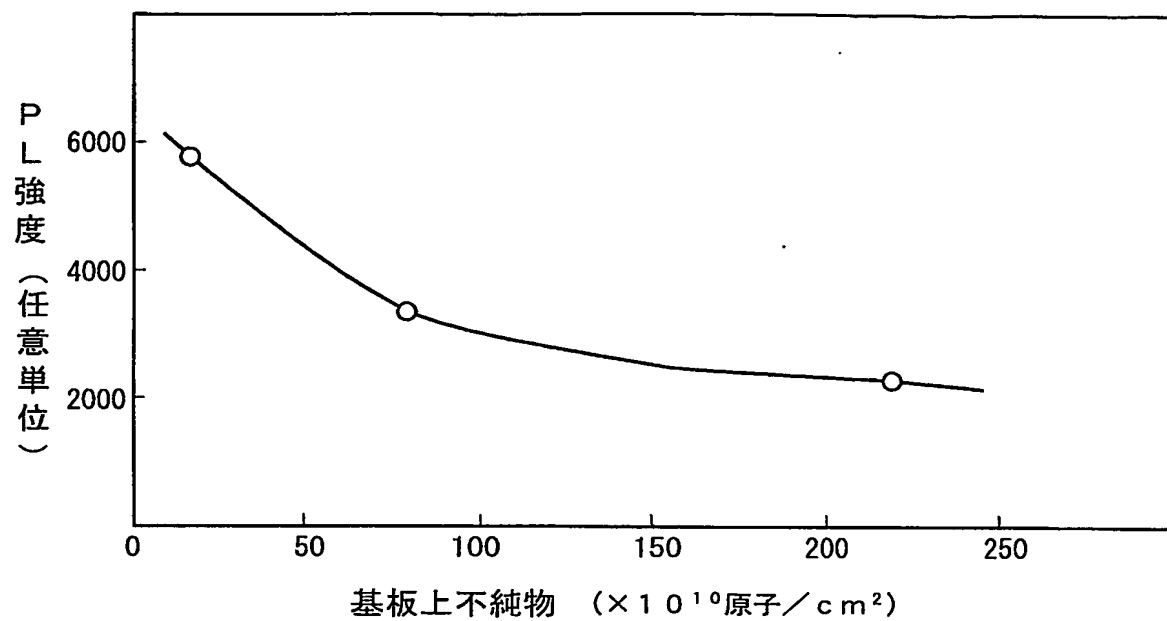
20 産業上の利用可能性

本発明により、GaN の研磨によってできた加工変質層を除去し、表面が平坦平滑なウエハを得ることができ、また、表面に付着した残留金属がほとんどないような良好な表面をもつ GaN ウエハを提供することが可能となる。本発明のウエハを用いて作成した発光素子は高い発光効率を示す。

請求の範囲

1. 基板表面の金属汚染が 10×10^{11} 原子 / cm^2 以下であることを特徴とする窒化ガリウム系半導体基板。
- 5 2. 基板表面の金属汚染が 5×10^{11} 原子 / cm^2 以下であることを特徴とする窒化ガリウム系半導体基板。
3. 研磨することによってできた加工変質層を除去するため、ハロゲンプラズマを使ったドライエッチングを行い、Ga面とN面の選択性がなく腐食性があり酸化還元電位が1.2V以上のエッチャントによるウェットエッチングを行いドライエッチングによって生じた汚染金属を除去するようにしたことを特徴とする窒化ガリウム系半導体基板の製造方法。
- 10 4. $\text{HF} + \text{H}_2\text{O}_2$ 、 $\text{HCl} + \text{H}_2\text{O}_2$ 、 $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}_2$ 、 $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O}_2$ 、 $\text{HF} + \text{O}_3$ 、 $\text{HCl} + \text{O}_3$ 、 $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{O}_3$ 、 HNO_3 、 $\text{HNO}_3 + \text{O}_3$ のいずれかであって、酸化還元電位が1.2V以上であるエッチャントによってウェットエッチングを行うことを特徴とする窒化ガリウム系半導体基板の製造方法。
- 15 5. 有機溶媒による有機物を取るための洗浄と、非金属の汚染物を取るためのアルカリによる洗浄をウェットエッチングの前後いずれかで行うことを特徴とする請求項3または4に記載の窒化ガリウム系半導体基板の製造方法。

FIGURE



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/011683

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ H01L21/306, H01L21/3065

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ H01L21/306, H01L21/3065

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2004
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2004	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2004

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 8-316187 A (Kurita Water Industries Ltd.), 29 November, 1996 (29.11.96), Par. Nos. [0001], [0005] to [0006] & US 5814157 A & KR 225996 B	1-5
Y	JP 10-233382 A (Hewlett-Packard Co.), 02 September, 1998 (02.09.98), Par. Nos. [0012] to [0013] & US 5919715 A & EP 860865 A1	1-5
Y	JP 2001-244240 A (Speed Fam Kabushiki Kaisha), 07 September, 2001 (07.09.01), Par. Nos. [0001], [0008] & US 2001-18271 A1	3, 5

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
09 November, 2004 (09.11.04)

Date of mailing of the international search report
14 December, 2004 (14.12.04)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/011683

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2003-218085 A (Wacker NSCE Kabushiki Kaisha), 31 July, 2003 (31.07.03), Par. Nos. [0002] to [0003], [0012] (Family: none)	4
Y	JP 2002-43270 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 08 February, 2002 (08.02.02), Par. Nos. [0020] to [0023] (Family: none)	5

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ H01L21/306, H01L21/3065

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ H01L21/306, H01L21/3065

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2004年
日本国登録実用新案公報	1994-2004年
日本国実用新案登録公報	1996-2004年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP 8-316187 A(栗田工業株式会社)1996. 11. 29 【0001】 , 【0005】 - 【0006】 &US 5814157 A &KR 225996 B,	1-5
Y	JP 10-233382 A(ヒューレット・パカード・カンパニー) 1998. 09. 02 【0012】 - 【0013】 &US 5919715 A &EP 860865 A1	1-5

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

09. 11. 2004

国際調査報告の発送日

14.12.2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)
郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

大畑 通隆

4 R

9443

電話番号 03-3581-1101 内線 3469

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP 2001-244240 A(スピードファム株式会社)2001. 09. 07, 【0001】 , 【0008】 &US 2001-18271 A1	3, 5
Y	JP 2003-218085 A(ワッカー・エヌエスシーイー株式会社) 2003. 07. 31 【0002】 - 【0003】 , 【0012】 (ファミリーなし)	4
Y	JP 2002-43270 A(松下電器産業株式会社)2002. 02. 08 【0020】 - 【0023】 (ファミリーなし)	5

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☒ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.